



⑩ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

# ⑫ **Offenlegungsschrift**

⑩ **DE 44 40 055 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C07 C 255/30**

C07 C 255/08  
C07 B 83/04  
C08 K 15/20  
C09 D 7/12  
C08 K 5/315  
// C07C 251/24

②① Aktenzeichen: P 44 40 055.1  
②② Anmeldetag: 10. 11. 94  
②③ Offenlegungstag: 15. 5. 98

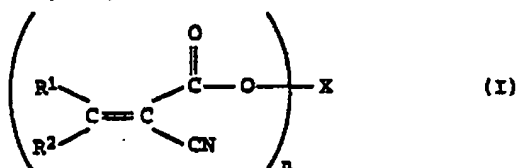
**DE 44 40 055 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67083 Ludwigshafen, DE

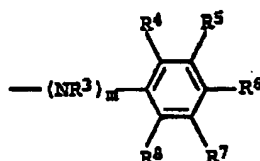
⑦② Erfinder:  
Holderbaum, Martin, Dr., 67085 Ludwigshafen, DE;  
Aumüller, Alexander, Dr., 67435 Neustadt, DE;  
Trauth, Hubert, 67373 Dudenhofen, DE; Volt, Guido,  
Dr., 69198 Schriesheim, DE

⑤④ **2-Cyanacrylsäureester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für organische Materialien**

⑤⑦ **2-Cyanacrylsäureester I**



wobei  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen  
Rest der Formel



worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, m für  
die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinan-  
der Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano,  
Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxycarbo-  
nyl oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen, bedeuten,  
wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von  
Wasserstoff verschieden sein muß und R<sup>2</sup> nur für den Fall m  
= 1 Wasserstoff bedeuten kann,

X den Rest eines n-wertigen Polyols der allgemeinen Formel

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03.98 602 020/113

10/32

**DE 44 40 055 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Cyanacrylsäureester, welche den 2-Cyanacrylsäureester-Chromophor mindestens dreimal im Molekül enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als

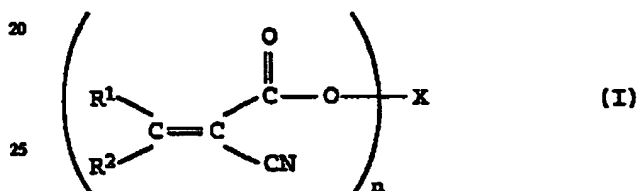
- 5 Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für organisches Material, insbesondere für Kunststoffe und Lacke.  
2-Cyanacrylsäureester, welche den 2-Cyanacrylsäureester-Chromophor einmal oder zweimal im Molekül enthalten, sind als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und Lacke bekannt, beispielsweise aus der US-A 3 215 725 (1) oder der DE-A 41 22 475 (2).

- Unbefriedigend ist bei den genannten Mitteln des Standes der Technik häufig noch die zu geringe Verträglichkeit mit Kunststoffen, die zu geringe Dauer der Schutzwirkung, die Eigenfarbe der Substanzen, die Neigung zur Flüchtigkeit und die thermische Zersetzung der Stabilisatoren beim Einarbeiten bei erhöhter Temperatur. Aufgrund der relativ hohen Flüchtigkeit zeigen sie insbesondere bei Wärmelagerung unerwünschte Migrationseffekte, vor allem in Folien aus Polyolefinen wie Polyethylen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lichtschutzmittel bzw. Stabilisatoren bereitzustellen, die einen wirkungsvollen Schutz für organisches Material mit sich bringen. Insbesondere sollen hierbei die

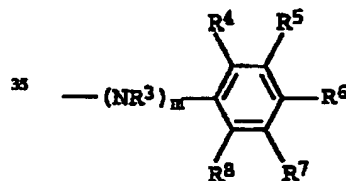
Verträglichkeit mit Kunststoffen verbessert und die Migrationsneigung unterdrückt werden.

Demgemäß wurden 2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I



in der

- 30 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel



- 40 worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, m für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy-carbonyl bezeichnen, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß und R<sup>2</sup> nur für den Fall m = 1 Wasserstoff bedeuten kann,

- 45 X den Rest eines n-wertigen Polyols der allgemeinen Formel X(OH)<sub>n</sub> mit 3 bis 20 C-Atomen, welches in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bezeichnet und

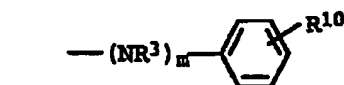
n für eine Zahl von 3 bis 10 steht,

- 50 gefunden.

Als lineare oder verzweigte Alkylreste, die hier als C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl angesprochen sind, kommen vor allem in Betracht: Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl- sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl.

- 55 Als C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylreste in C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-carbonylgruppen eignen sich beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl oder Cyclohexyl.

Bevorzugt werden 2-Cyanacrylsäureester I, bei denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel



- 65 worin R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, m für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Cyclohexoxy-carbonyl bezeichnet, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß

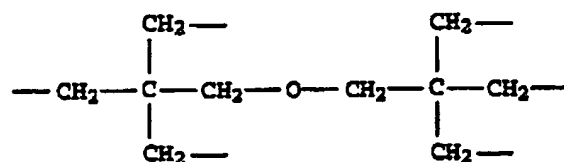
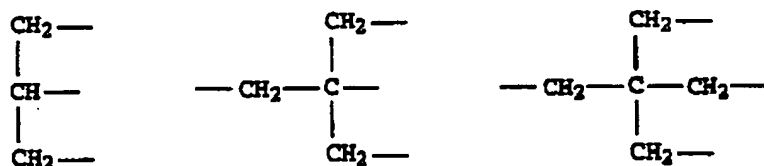
und R<sup>2</sup> nur für den Fall m = 1 Wasserstoff bedeuten kann.

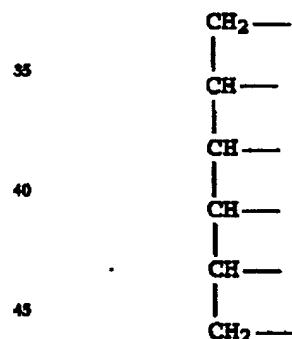
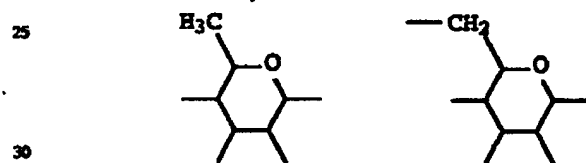
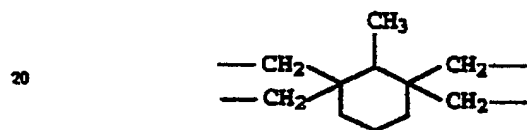
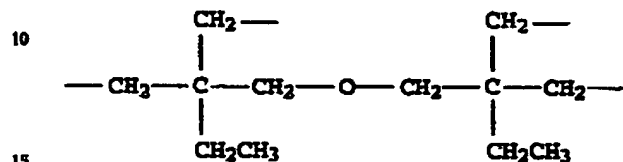
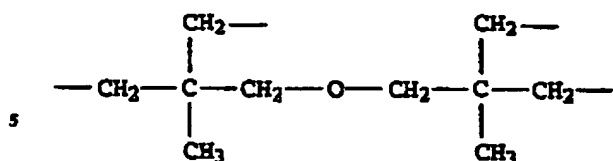
Der Rest R<sup>10</sup> steht hierbei in o-, m- oder vorzugsweise in p-Stellung.

Ganz besonders bevorzugt werden 2-Cyanacrylsäureester I, bei denen beide Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für unsubstituiertes Phenyl oder einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Phenylamino, p-Tolylamino oder p-Methoxy- oder p-Ethoxycarbonylphenylamino und der andere für Wasserstoff steht.

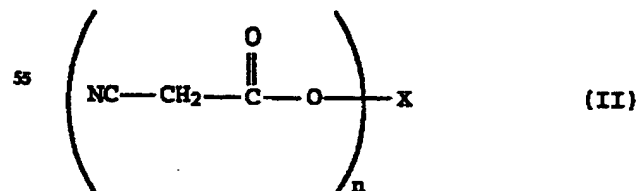
Bevorzugt werden weiterhin 2-Cyanacrylsäureester I, bei denen X den Rest eines n-wertigen Polyols der allgemeinen Formel X(OH)<sub>n</sub> mit 3 bis 12 C-Atomen, welches in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bezeichnet und n für eine Zahl von 3 bis 6 steht.

Ganz besonders bevorzugt werden für X folgende Gruppierungen:





50 Die 2-Cyanacrylsäureester I lassen sich am besten durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel II



in der X und n die oben genannte Bedeutung haben, mit gegebenenfalls entsprechend substituierten Benzophenonimininen im Falle  $m = 0$  oder mit gegebenenfalls entsprechend substituierten aromatischen Aminen in Gegenwart von Trialkylorthoformiaten im Falle  $m = 1$  herstellen.

65 Die Cyanessigsäureester II selbst können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren  $\text{C}_1$ -bis  $\text{C}_7$ -Alkylestern mit entsprechenden Polyolen  $\text{X}(\text{OH})_n$  in Gegenwart eines Katalysators wie vor allem Borsäure,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Tetrabutylorthotitanat vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol hergestellt werden.

Als Trialkylorthoformiate für die Umsetzung von aromatischen Aminen haben sich Trimethylorthoformiat und Triethylorthoformiat bewährt.

Die Umsetzung der Cyanessigsäureester II zu den 2-Cyanacrylsäureestern I wird zweckmäßigerweise in einem geeigneten polaren organischen Lösungsmittel wie einem Alkohol, z. B. n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnlichen Verbindungen, vorgenommen. Als Lösungsmittel eignen sich auch Carbonsäureamide wie Dimethylformiat oder überschüssiges Trialkylorthoformiat. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden.

Man führt die Umsetzung normalerweise bei Temperaturen von 40 bis 180°C, vorzugsweise 100 bis 150°C, und bei Normaldruck durch. Die Reaktionspartner werden in der Regel im entsprechenden stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, leichte Überschüsse des einen oder anderen Reaktionspartners, etwa bis zu 15 mol-%, können dabei in Kauf genommen werden.

Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie  $AlCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiCl_4$  oder vor allem  $ZnCl_2$  in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme. Sie sind auch wirksam als Metalldeaktivatoren. Sie werden dem zu stabilisierenden organischen Material in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, vor, während oder nach seiner Herstellung zugesetzt.

Unter organischem Material sind beispielsweise kosmetische Präparate wie Salben und Lotionen, Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, oder Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke, insbesondere jedoch Kunststoffe und Lacke selbst, zu verstehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, insbesondere Kunststoffe und Lacke, welches die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I in den oben angegebenen Konzentrationen enthält.

Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I vor allem mit Kunststoffen können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

Das durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisierte organische Material kann gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, z. B. Antioxidantien, Lichtstabilisierungsmittel, Metalldeaktivatoren, antistatische Mittel, flammhemmende Mittel, Pigmente und Füllstoffe.

Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die neben den erfindungsgemäßen Polymeren zugesetzt werden können, sind z. B. Verbindungen auf der Basis sterisch gehinderter Phenole oder Schwefel oder Phosphor enthaltende Costabilisatoren.

Als derartige phenolische Antioxidationsmittel seien beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-propionylethyl]-iso-cyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-isocyanurat und Pentaerythrit-tetrakis-β-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] erwähnt.

Als phosphorhaltige Antioxidantien kommen beispielsweise Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris-(2-tert-butyl-4-methylphenyl)-phosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-pentaerythritdiphosphit und Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphit in Betracht.

Als Schwefel enthaltende Antioxidationsmittel seien beispielsweise Dilaurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Pentaerythrittetrakis-β-laurylthiopropionat und Pentaerythrittetrakis-(β-hexylthiopropionat) genannt. Weiterhin können Thiobisphenole wie 3,3'-Di-tert-butyl-4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfid zugesetzt werden.

Weitere Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I verwendet werden können, sind z. B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Arylester von Hydroxybenzoesäuren, α-Cyanozimtsäurederivate, Benzimidazolcarbonsäureanilide, Nickelverbindungen oder Oxalsäureanilide.

Eine besonders gute Stabilisierung erhält man, wenn zu den erfindungsgemäßen Verbindungen I noch mindestens ein weiterer Lichtstabilisator aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine in üblicher Konzentration zugesetzt wird.

Als weitere sterisch gehinderte Amine kommen hierfür z. B. in Betracht: Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin mit Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-hexamethylen-diamin mit 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-nitrioltriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiylo)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), die Kondensationsprodukte von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen mit Tetramethylolacetylendiharnstoffen.

Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z. B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere;

Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere;

Polymere, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z. B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxymethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z. B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lacksystemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange Schutzdauer der mit ihnen behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.

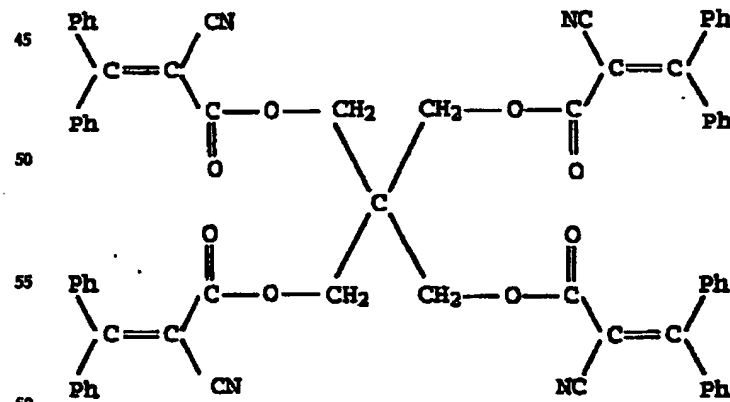
Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele weiter erläutert. Die Herstellungsbedingungen wurden nicht optimiert.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

16,2 g (0,04 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propanolditetracyanoacetat wurden in 100 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und auf 80°C erhitzt. Dazu tropfte man unter leichtem Stickstoffstrom 29,6 g (0,16 mol) Benzophenonimin (97 gew.-%ig), gelöst in 25 ml DMF, über 2 h zu. Bis zum Ende der Aminoniakentwicklung erwärmte man auf ca. 110°C. Danach kühlte man ab und setzte 300 ml Ethanol zu. Das Produkt wurde zunächst ölig und unter längerem Rühren fest. Man saugte ab und wusch mit Ethanol.

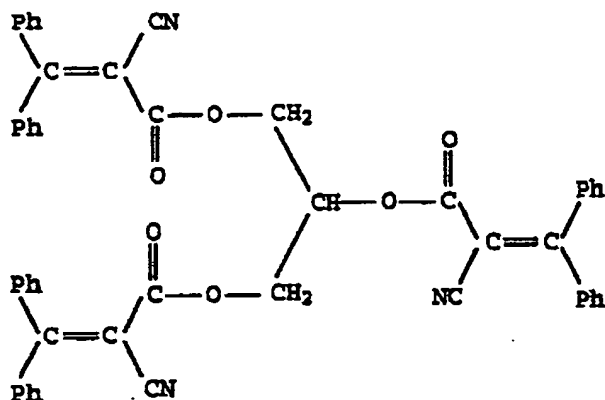
Man erhielt 37,5 g (88,4%) der Theorie der Verbindung der Formel



vom Schmelzpunkt 123 bis 126°C (glasartig); UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 50000$ .

##### Beispiel 2

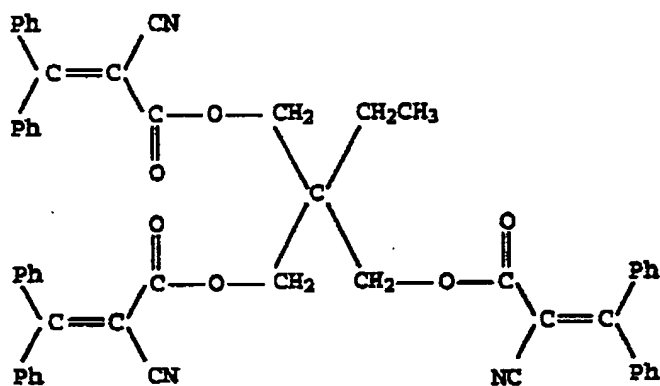
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 100 bis 104°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 310 nm, s = 36400.

## Beispiel 2

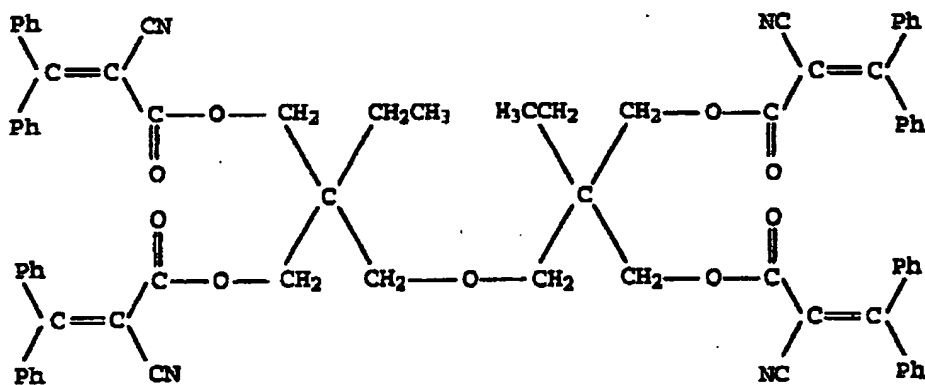
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyansäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 92°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 308 nm, s = 36700.

## Beispiel 4

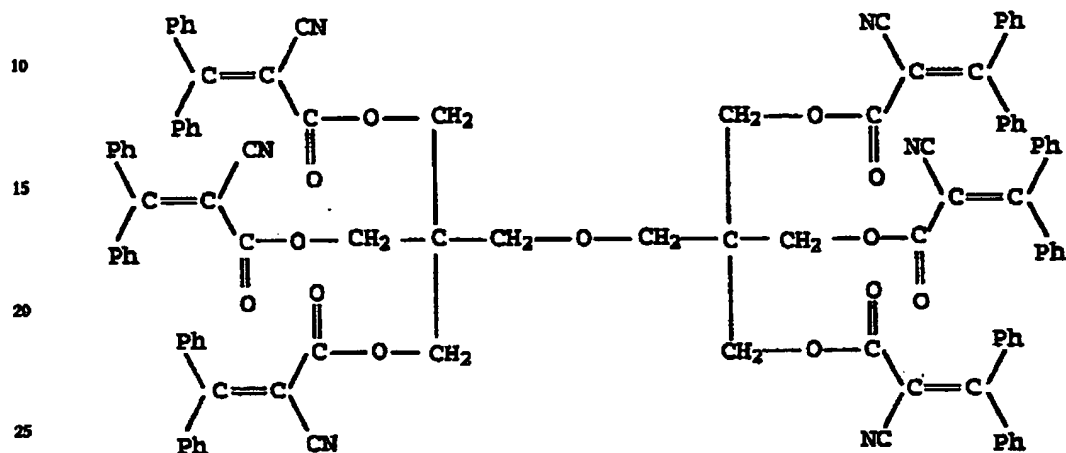
Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 83 bis 95°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 308 nm,  $\epsilon$  = 51700.

## Beispiel 5

Die Verbindung der Formel

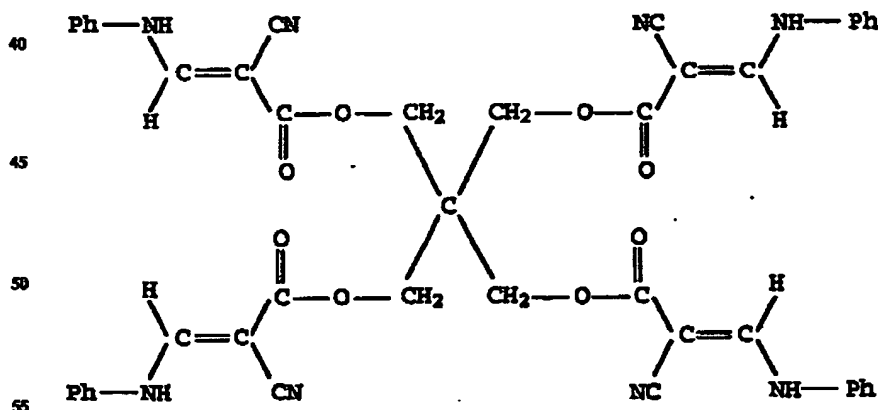


wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt 124 bis 128°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 308 nm,  $\epsilon$  = 76000.

## Beispiel 6

30,3 g (0,075 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltracyanoacetat wurden mit 29,8 g (0,32 mol) Anilin und 52 g (0,35 mol) Trimethylorthoformiat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 80 ml Ethanol zu und kochte die Suspension noch 1 h unter Rückfluß. Danach saugte man heiß ab und wusch den Rückstand gut mit Ethanol.

Man erhielt 55 g (90% der Theorie) einer gelblichen Verbindung der Formel

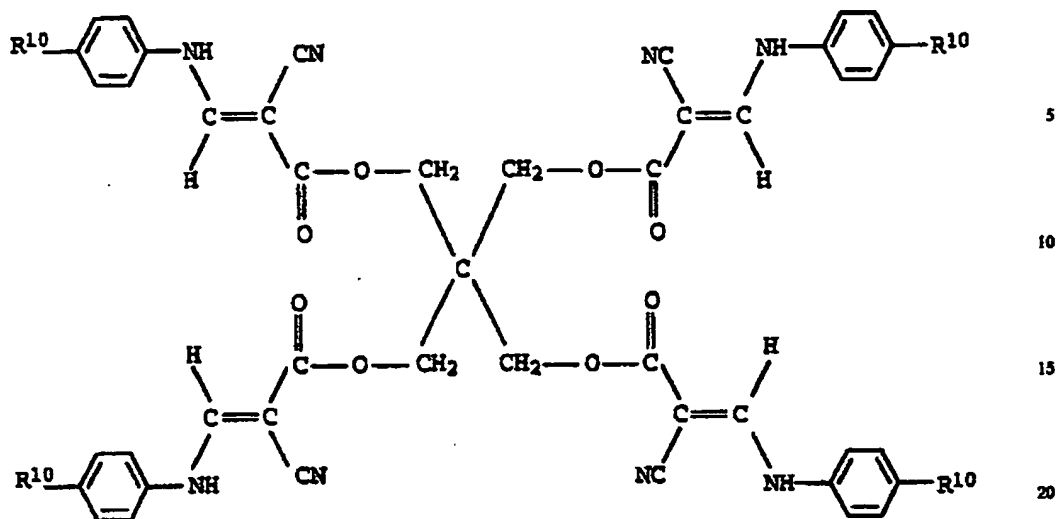


vom Schmelzpunkt 298 bis 300°C; UV (DMSO):  $\lambda_{\max}$  = 322 nm,  $\epsilon$  = 98000 (DMSO = Dimethylsulfoxid).

## Beispiele 7 und 8

Die Verbindung der Formel

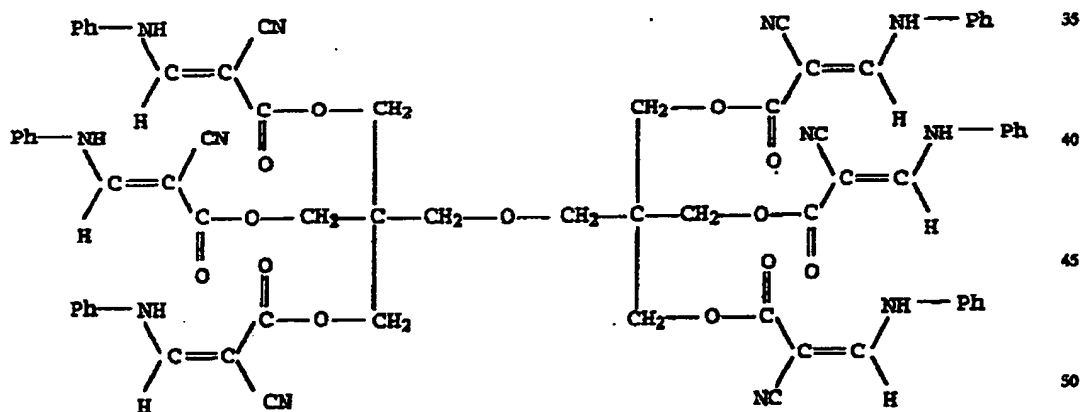




$R^{10} = \text{CH}_3$  (Beispiel 7) oder  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  (Beispiel 8) wurden in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, dem entsprechenden aromatischen Amin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkte: 321 bis 323°C (Beispiel 7) und 269 bis 273°C (Beispiel 8); UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ nm}$  (Beispiel 7) und 334 nm (Beispiel 8),  $\epsilon = 99000$  (Beispiel 7) und 150000 (Beispiel 8).

## Beispiel 9

Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, Anilin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkt: 240 bis 248°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 145000$ .

## Anwendungsbeispiel: Migrationstest in Polyethylen

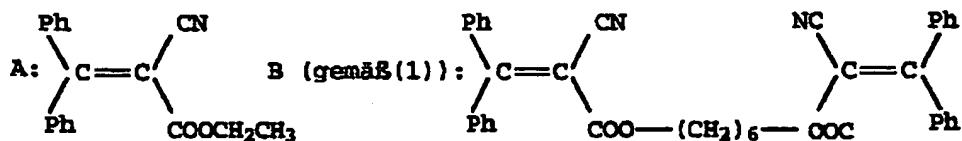
0,3 Gew.-% des nachfolgend angegebenen UV-Stabilisators wurden in Polyethylen durch zweimaliges Extrahieren bei 180°C Massetemperatur im Polymeren gelöst, danach wurde das Polymere granuliert und zu 100  $\mu\text{m}$  dicken Folien geblasen.

Nach zehntägiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) oder im Ofen (50°C) wurde die Oberfläche der Folie visuell nach folgenden Kriterien beurteilt:

- + kein Belag
- O geringer Belag
- starker Belag.

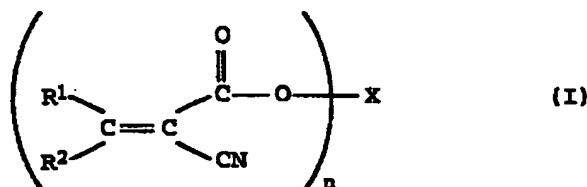
Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten UV-Stabilisatoren und die Ergebnisse der Prüfungen:

UV-Stabilisator	Lagerung bei 20°C	Lagerung bei 50°C
Verbindung aus Beispiel Nr. 1	+	+
Verbindung A (zum Vergleich)	o	-
Verbindung B (zum Vergleich)	-	-

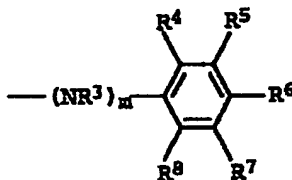


## Patentansprüche

### 1.2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I



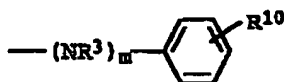
**in der**  
**R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel**



worin R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, in für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkoxy-carbonyl bezeichnen, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß und R<sup>2</sup> nur für den Fall m = 1 Wasserstoff bedeuten kann.

**X** den Rest eines n-wertigen Polyols der allgemeinen Formel  $X(OH)_n$  mit 3 bis 20 C-Atomen, welches in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bezeichnet und **n** für eine Zahl von 3 bis 10 steht.

2. 2-Cyanacrylsäureester I nach Anspruch 1, bei denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Rest der Formel

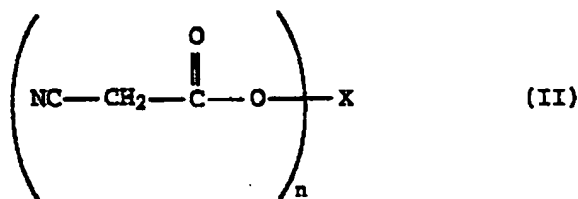


worin R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet, m für die Zahl 0 oder 1 steht und R<sup>10</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl bezeichnet, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß und R<sup>2</sup> nur für den Fall m = 1 Wasserstoff bedeuten kann.

3. 2-Cyanoacrylsäureester 1 nach Anspruch 1 oder 2, bei denen X den Rest eines n-wertigen Polyols der allgemeinen Formel  $X(OH)_n$  mit 3 bis 12 C-Atomen, welches in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, bezeichnet und n für

eine Zahl von 3 bis 6 steht.

4. Verfahren zur Herstellung 2-Cyanacrylsäureestern I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel II



in der X und n die oben genannte Bedeutung haben, mit gegebenenfalls entsprechend substituierten Benzophenoniminen im Falle  $m = 0$  oder mit gegebenenfalls entsprechend substituierten aromatischen Aminen in Gegenwart von Trialkylorthoformiaten im Falle  $m = 1$  umsetzt.

5. Verwendung von 2-Cyanacrylsäureestern I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für organisches Material.

6. Verwendung von 2-Cyanacrylsäureestern I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für Kunststoffe und Lacke.

7. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, enthaltend 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

8. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, enthaltend 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Kunststoffe und Lacke, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.

**- Leerseite -**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**